Équilibres d'oxydo-réduction

Ce sont des réactions qui permettent d'échanger des électrons entre les différentes espèces présentes en solution. Le transfert des électrons se fait lorsque une espèce capable de capter des électrons rencontre une autre espèces capable de céder des électrons selon la réaction redox suivante:

$$\mathbf{OX1 + RED\ 2 \longleftrightarrow RED\ 1 + OX\ 2}$$

L'équilibre d'oxydo-réduction ou l'équilibre redox nécessite l'intervention de couple redox qui sont:

Couple 1 : OX1/RED1

Couple 2 : OX2/RED 2

L'équilibre redox est composé de deux demi-réactions :

Equilibre d'oxydation

Equilibre de réduction

L'équilibre d'oxydation:

C'est le réducteur RED1 s'oxyde en libérant des électrons pour se transformer en oxydant OX.

$$RED1 \longleftrightarrow OX1 + ne^-$$

Exemple: $Cu \longleftrightarrow Cu^{2+} + 2\,e^-$

Réducteur Oxydant

On obtient le couple Cu^{2+}/Cu

L'équilibre de réduction:

C'est l'oxydant OX2 se réduit en captant des électrons pour se transformer en réducteur RED2.

$$OX2 + ne^- \longleftrightarrow RED2$$

Exemple: $Zn^{2+} + 2\,e^- \longleftrightarrow Zn$

Oxydant Réducteur

On obtient le couple Zn^{2+}/Zn

La détermination de l'oxydant et le réducteur dans un couple OX/RED est basée sur la connaissance du **degré d'oxydation** ou le **nombre d'oxydation**. Pour cela, on applique la formule:

Σ (nombre d'oxydation des éléments dans une espèce) = charge portée par l'espèce.

n.o. (H) = +I sauf exception comme dans LiH : n.o. = -I ou H_2: n.o. = 0
n.o. (O) = -II sauf exception comme dans H_2O_2 n.o. = -I ou O_2: n.o. = 0

Exemple: détermination du n.o. du chlore:

Cl_2 : 2x = 0 donc : x = 0 d'où: n.o.(Cl) = 0

HCl : +I + x = 0 donc : x = -I d'où: n.o.(Cl) = -I

HClO : +I +x -II = 0 donc : x = +I d'où: n.o.(Cl) = +I

$HClO_2$: +I +x +2(-II) = 0 donc : x = +III d'où: n.o.(Cl) = +III

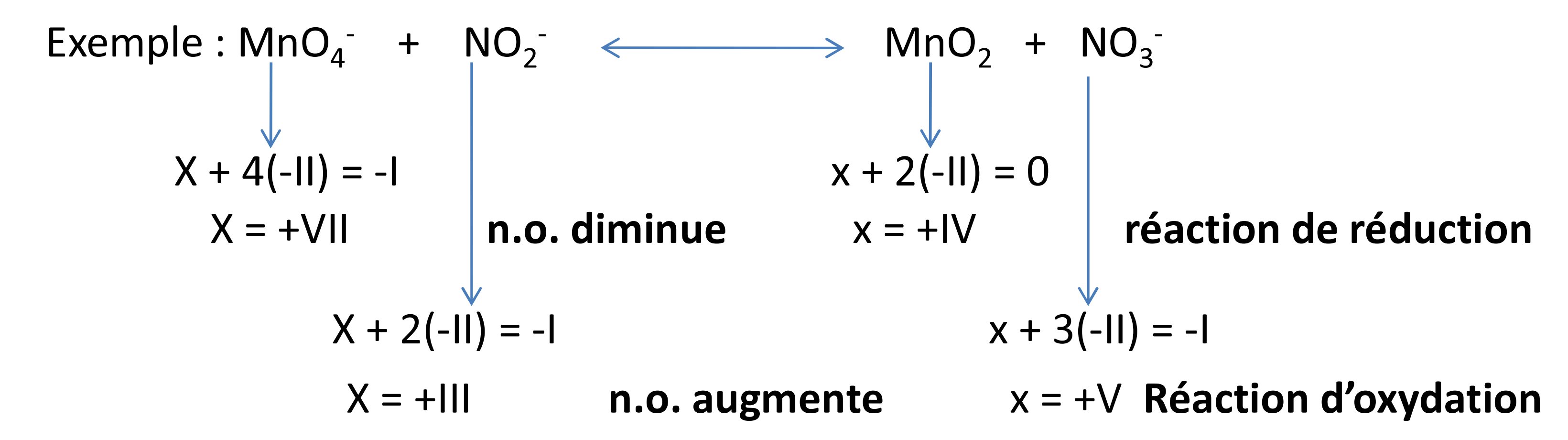
$HClO_3$: +I +x + 3(-II) = 0 donc : x = +V d'où: n.o.(Cl) = +V

$HClO_4$: +I +x + 4(-II) = 0 donc : x = +VII d'où: n.o.(Cl) = +VII

Détermination des coefficients de l'équilibre Redox:

Pour équilibrer les réactions redox facilement, on doit respecter les étapes suivantes:

-Déterminer le n.o. des éléments qui rentrent dans le transfert des électrons.
-Identifier les demi-réactions d'oxydation et de réduction
-Equilibrer les n.o. par des électrons de chaque demi-réaction
-Equilibrer les charges globales de chaque demi-réaction par des H^+ (milieu acide) ou par des OH^- (milieu basique).
- Equilibrer la masse par addition de H_2O.



Pour l'oxydation, on a le couple OX1/RED1 : MnO_4^- / MnO_2
Pour a réduction, on a le couple OX2/RED2 : NO_3^- / NO_2^-

$$MnO_4^- + 3e^- + 4H^+ \longleftrightarrow MnO_2 + 2H_2O \quad X\,2$$

$$NO_2^- + H_2O \longleftrightarrow NO_3^- + 2e^- + 2H^+ \quad X\,3$$

$$2\,MnO_4^- + 3\,NO_2^- + 2H^+ \longleftrightarrow 2\,MnO_2 + H_2O + 3\,NO_3^-$$

Exemple2 : **Réaction de dismutation**

C'est une réaction redox dans laquelle la même espèce joue le rôle d'oxydant (réduction) et du réducteur (oxydation).

$$2MnO_4^- + 3Mn^{2+} + 2H_2O \longleftrightarrow 5\,MnO_2 + 4H^+$$

X = +VII x = +II x = +IV

Prévision des réactions redox:

Dans les réactions d'oxydo-réduction, l'énergie chimique est transformée en énergie électrique grâce à l'application de loi de GIBBS:

L'énergie de GIBBS est l'équivalent de l'énergie électrochimique reliée au nombre d'électrons échangés et la charge transportée selon l'équation:

$$\Delta G° = - n . F. E°$$

nF: la quantité de l'électricité mise en jeu
n: nombre d'électron transféré
F: constante de Faraday = 96500 coulomb
ΔG°: Enthalpie libre standard ou énergie de GIBBS
E° : Potentiel redox standard du couple ox/red

Chaque couple ox/red met en jeu une énergie életrochimique appelée **potentiel redox standard E°(Ox/Red)**. Exemple : E° (Ag^+/Ag) = 0,8 Volt.
A partir du potentiel E°, la demi-réaction est toujours écrite sur la base de la réduction : $Ag^+ + 1 e^- \longleftrightarrow Ag$

Important: selon la loi de GIBBS, les équilibres d'oxydo-réduction sont favorables dans le sens où la transformation se produit spontanément c'est-à-dire **ΔG° < 0 donc E°>0**

D'une manière générale, une réaction d'oxydo-réduction est une **réaction spontanée** si **l'oxydant le plus fort** réagit avec le **réducteur le plus fort** selon l'équation:

Ox1(fort) + Red2 (fort) ⟷ Red1 + Ox2

Plus E° est élevé et plus l'oxydant est fort ce qui conduit à la réaction de réduction.
Plus E° est faible et plus le réducteur est fort ce qui conduit à la réaction d'oxydation.

D'où on obtient:

Couple Ox1 (fort)/Red1 qui conduit à la réaction de réduction
Couple Ox2/Red2 (fort) qui conduit à la réaction d'oxydation

Exemple:

Sachant que $E°(Al^{3+}/Al) = -1,66V$ et $E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1,52V$, donner les deux demi-réaction d'oxydation et de réduction ainsi que la réaction globale

$E°(Al^{3+}/Al) = -1,66V < E°(MnO_4^-/Mn^{2+})$ donc on peut que le couple MnO_4^-/Mn^{2+} conduit à la réaction de réduction, le Couple Al^{3+}/Al conduit à la réaction d'oxydation

3 x $MnO_4^- + 5\ e^- + 8H^+ \longleftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$ réduction $E°(MnO_4^-/Mn^{2+})$

5 x $Al \longleftrightarrow Al^{3+} + 3\ e^-$ Oxydation - $E°(Al^{3+}/Al)$

$3\ MnO_4^- + 5\ Al + 24H^+ \longleftrightarrow Al^{3+} + 3\ Mn^{2+} + 12H_2O$ $\Delta E°$

Donc d'une manière générale: $\Delta E° = E°(\text{réduction}) – E°(\text{Oxydation})$

$\Delta E°$ c'est le potentiel redox standard de la réaction globale

Equation de Nernst:

Une réaction chimique spontanée permet d'obtenir un courant électrique si elle met en jeu un transfert d'électrons. Exemple : le principe de fonctionnement des piles.

Dans le cas d'un équilibre redox, il est possible de relier la constante d'équilibre K et le potentiel redox par la relation:

Dans les conditions normales de réaction, on a : $\Delta G = \Delta G° + RT \ Ln \ K$

À l'équilibre $\Delta G = -nF. \Delta E = 0$ ce qui conduit à la relation:

$\Delta G° = -RT \ Ln \ K = -n.F. \Delta E°$ d'où $\Delta E° = (RT/nF) . Ln \ K$

(exemple: une pile usée $\Delta G = -nF. \Delta E = 0$, donc : $\Delta E =$ **E(réduction) – E(Oxydation) =** 0)

On obtient la loi de Nernst: $\Delta E° = (0,06/n) . Log \ K$, pour la réaction globale ou équilibre redox.

Avec n : le nombre d'électrons transférés

Exemple 1:

Sachant que $E°(Cu^{2+}/Cu) = 0,34V$ et $E°(Ag^{+}/Ag) = 0,8V$, donner les deux demi-réaction d'oxydation et de réduction ainsi que la réaction globale. Déduire la constante de l'équilibre K.

$$E°(Cu^{2+}/Cu) = 0,34V < E°(Ag^{+}/Ag) = 0,8V$$

2 x	$Ag^{+} + 1\ e^{-}$ ⟷	Ag	réduction	$E°(Ag^{+}/Ag) = 0,8V$
	Cu ⟷	$Cu^{2+} + 2\ e^{-}$	Oxydation	$- E°(Cu^{2+}/Cu) = - 0,34V$
	$2\ Ag^{+} + Cu$ ⟷	$Cu^{2+} + 2\ Ag$		$\Delta E°$

Pour la réaction globale: ΔE = 0 si l'équilibre est atteint, donc:

$$E(Cu^{2+}/Cu) = E(Ag^{+}/Ag)$$

$\Delta E° = E°(Ag^{+}/Ag) - E°(Cu^{2+}/Cu) = E°(\text{réduction}) – E°(\text{Oxydation})$

$\Delta E° = 0,46\ V$

D'où : $K = [Cu^{2+}]/[Ag^{+}]^{2} = 10^{(n\ \Delta E°/0,06)} = 10^{(2\ .\ 0,46/0,06)} = 10^{15,33}$

La constante K est très élevée dans le sens spontanée, c'est le sens 1 qui favorisé.

Exemple 2: **une pile qui fonctionne**.

Dans ce cas l'équilibre n'est pas atteint, donc **$\Delta E \neq 0$**

On doit exprimer l'équation de Nernst pour les demi-réactions d'oxydation et de réduction selon la relation :

$$E_{(Ox/Red)} = E°_{(Ox/Red)} + (0{,}06/n) \cdot \text{Log}([ox]/[Red])$$

Réaction d'oxydation : $E(Cu^{2+}/Cu) = E°(Cu^{2+}/Cu) + 0{,}06/2 \cdot \text{Log}[Cu^{2+}]/[Cu]$

Réaction de réduction: $E(Ag^{+}/Ag) = E°(Ag^{+}/Ag) + 0{,}06/1 \cdot \text{Log}[Ag^{+}]/[Ag]$

Étant donné que Ag et Cu sont **des solides**: **$[Cu] = [Ag] = 1$**

Pour la réaction globale: $\Delta E = E_{(Ag+/Ag)} - E_{(Cu2+/Cu)} \neq 0$

ΔE : c'est la force électromotrice de la pile

Potentiel standard apparent

Parfois les couples redox des réactions d'oxydation et de réduction sont équilibrés en milieu acide (H+)ou basique (OH-), certains espèces sont peu solubles (formation de sels) ou forment des complexes stables. Dans ce cas, on ne peut plus parler de potentiel standard E° mais plutôt du potentiel apparent E°' qui dépend de E° et le milieu dans lequel il se trouve.

Exemple 1: une réaction redox en milieu acide

$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+$ $Mn^{2+} + 4H_2O$ réduction $E°(MnO_4^-/Mn^{2+})$

Réaction de réduction:

$E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) + 0{,}06/5 \;.\; Log([MnO_4^-].\,[H^+]/[Mn^{2+}])$

$= E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) + (0{,}06/5) \;.\; Log[H^+] + (0{,}06/5) \;.\; Log([MnO_4^-]/[Mn^{2+}])$

$= E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) - (0{,}06/5).pH + 0{,}06/5 \;.\; Log([MnO_4^-]/[Mn^{2+}])$

D'où: $E(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E°'(MnO_4^-/Mn^{2+}) + 0{,}06/5 \;.\; Log([MnO_4^-]/[Mn^{2+}])$

Avec : $E°'(MnO_4^-/Mn^{2+}) = E°(MnO_4^-/Mn^{2+}) - (0{,}06/5).pH$

Le potentiel standard apparent dépend du ph du milieu.

$Ag^+ + 1 e^- \longleftrightarrow Ag$ réduction $E°(Ag^+/Ag) = 0,8V$

Dans cet exemple, on ne peut pas parler de présence d'un potentiel standard apparent.

Exemple 2: une réaction redox avec présence d'un sel peu soluble

$AgCl + 1 e^- \longleftrightarrow Ag + Cl^-$ **réduction**

$K_s(AgCl) = \mathbf{[Ag^+] . [Cl^-]}$

$\mathbf{E(AgCl/Ag) = E°(AgCl/Ag) + 0,06/1 . Log([AgCl]/[Ag].[Cl^-])}$

AgCl et Ag sont des solides

$$\mathbf{E(AgCl/Ag) = E°(AgCl/Ag) - 0,06 . Log[Cl^-]}$$
$$\mathbf{= E°(AgCl/Ag) - 0,06 . Log(K_s(AgCl)/[Ag^+]}$$
$$\mathbf{= E°(AgCl/Ag) - 0,06 . LogK_s(AgCl) + 0,06 Log[Ag^+]}$$
$$\mathbf{= E°(Ag^+/Ag) + 0,06 . Log[Ag^+]}$$

$$\mathbf{E°(Ag^+/Ag) = E°(AgCl/Ag) - 0,06 . LogK_s(AgCl)}$$